

*Запропоновано та розроблено нанотехнологію білкових рослинних добавок у формі нанопорошків і нанопюре із гороху, яка заснована на процесах глибокої переробки сировини. В якості інновації використовували дрібнодисперсне подрібнення термообробленої сировини, яке супроводжується неферментативним біокатализом-механолізмом наноконкомплексів біополімерів (гетерополісахаридів і білків) в розчинну легкозасвоювану форму*

*Ключові слова: нанотехнологія, дрібнодисперсне подрібнення, механоліз, наноконкомплекси, біополімери, гетерополісахариди*

*Предложена и разработана нанотехнология белковых добавок в форме нанопорошков и нанопюре из гороха, которая основана на глубокой переработки сырья. В качестве инновации использовали мелкодисперсное измельчение термообработанного сырья, которое сопровождается неферментативным биокатализом-механолизмом наноконкомплексов биополимеров (гетерополисахаридов и белков) в растворимую легкоусваиваемую форму*

*Ключевые слова: нанотехнология, мелкодисперсное измельчение, механолиз, наноконкомплексы, биополимеры, гетерополисахариды*

УДК 577.353:577.114.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.70996

# ВПЛИВ МЕХАНОЛІЗУ НА АКТИВАЦІЮ НАНОКОМПЛЕКСІВ ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИДІВ І БІЛКІВ РОСЛИННИХ БІОСИСТЕМ ПРИ РОЗРОБЦІ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

**Р. Ю. Павлюк**

Доктор технічних наук, професор\*

Лауреат Державної премії України

Заслужений діяч науки і техніки України

E-mail: ktrppom@ukr.net

**В. В. Погарська**

Доктор технічних наук, професор\*

Лауреат Державної премії України

**Т. В. Котюк**

Аспірант\*

**О. С. Погарський**

Аспірант\*

**С. М. Лосєва**

Доцент\*

\*Кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока  
Харківський державний університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

## 1. Вступ

Відомо, що, для організму людини рослинна сировина, зокрема плоди, овочі є джерелом цілющих біологічно активних речовин, таких як вітаміни, каротиноїди, антоціани, хлорофіли, фенольні сполуки, мінеральні речовини та неперетравлювальні компоненти – пребіотики, такі як гетерополісахариди, білок, целюлоза, пектинові речовини та ін. [1–4]. В організмі людини вони зміцнюють захисні його сили, укріплюють судини серця й мозку, сприяють профілактиці онкозахворювань, а також детоксикації та очищенню організму від різних видів шкідливих і токсичних речовин [5, 6]. Слід зазначити, що, незважаючи на корисні властивості плодоовочевої сировини, на сьогоднішній день біологічний потенціал (за вмістом вітамінів та інших БАП, білка, амінокислот, полісахаридів та ін.), закладений в рослинній сировині, в світі використовується неповністю, тільки частково. Значні втрати БАП (від 20 до 80 %) відбуваються за традиційних методів переробки, а також під час споживання свіжої та готової продукції (від  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{2}$ ). Значна частина цілющих речовин важко засвоюється організмом люди-

ни. Тобто відбуваються значні втрати біологічного потенціалу цінної харчової рослинної сировини, як під час переробки, так і під час споживання, які в межах планети Земля становлять сотні мільярдів тон [1, 4, 7–9].

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Одним із основних способів збереження всього цінного, що є в плодоовочевої сировині, та який використовується в світі, є впровадження безвідходних технологій виробництва. Аналіз літературних джерел виявив, що в рослинній сировині існують у значній кількості приховані (зв'язані) форми БАП та біополімерів, значний прихований біологічний потенціал, використання якого можна порівняти зі збільшенням врожайності плодоовочевої сировини в декілька разів [10–12]. У своїх попередніх роботах автори показали, як можна не тільки зберігати все цінне в рослинній сировині, але й більш повно вилучити із неї БАП, біополімери, що знаходяться в скритій неактивній формі [6]. У результаті багаторічних фундаменталь-

них та прикладних досліджень (біля 30 років) автори даної статті вперше в міжнародній практиці виявили та встановили, що в неактивній формі в рослинній сировині L-аскорбінової кислоти міститься в 2...4 разів більше, ніж у вільній формі (у формі кристалів), що фіксується загальноприйнятими методами, а також пектинових речовин – в 4...5 разів більше (які під час вилучення трансформуються в високометоксильовану форму, про що свідчать желуючі властивості), каротиноїдів – в 2,5...4 разів більше, низькомолекулярних фенольних сполук – в 1,8...2,5 разу більше та ін.

Традиційні методи переробки рослинної сировини призводять до значних втрат вітамінів та інших БАР, біополімерів та неповного використання біологічного потенціалу сировини. У зв'язку з цим на сьогодні в міжнародній практиці гостро стоїть проблема розробки високих технологій, зокрема, нанотехнологій, які можуть зробити процес обробки харчової сировини більш інтенсивним, глибоким, ефективним з максимальним збереженням цінних БАР та поживних речовин, збільшити вилучення (екстракцію) цільових компонентів, запровадити ресурсозберігаючі процеси, безвідходні технології та менш енергоємні процеси. Труднощі під час переробки плодоовочевої сировини з високим вмістом важкорозчинних біополімерів, їх наноконкомплексів (зокрема целюлози, білків, пектинових речовин та ін.) пов'язані з тим, що значна частина перерахованих речовин у свіжій сировині знаходяться в неактивній (скритій, зв'язаній) формі [8–14].

Особливе місце серед рослинної сировини займають бобові, зокрема, горох (висушений), боби, сочевиця та ін. Відомо, що горох є традиційним джерелом рослинних повноцінних білків, незамінних амінокислот, гетерополісахаридів (целюлози, крохмалю, пектинових речовин та ін.), які в рослинній сировині знаходяться у формі важкорозчинних наноасоціатів і наноконкомплексів, що слабо засвоюються організмом людини (всього на 30...50 %). Вони відносяться до пребіотиків, неперетравлювальних інгредієнтів їжі та стимулюють у організмі людини розвиток і метаболічну та біологічну активність однієї або декількох груп власних бактерій, які складають кишкову мікрофлору людини, позитивно впливають на склад мікробіоценозу [2–6].

На сьогодні глобальною проблемою в міжнародній практиці є дефіцит білка в раціонах харчування населення. За статистичними даними в Україні потреба в білках задовольняється не в повній мірі [15, 16]. Горох є важливим джерелом повноцінного білка, який за своєю біологічною цінністю не поступається тваринному. Проте, сьогодні горох не знайшов належного застосування в харчовій промисловості України. Асортимент продуктів із гороху висушеного обмежений і представлений декількома видами продукції: сухий концентрат із гороху для супів, горохова мука, горохове пюре, пастоподібні закуски – намазки, які називають «Хумуси» (виробництво Ізраїль) та ін. Літературних джерел, які б несли інформацію про інноваційні технології отримання дрібнодисперсних добавок із гороху у формі пюре і порошоків, не виявлено. У зв'язку з цим актуальною є розробка нових наноструктурованих добавок із гороху та оздоровчих продуктів з їх використанням.

Відомо, що сьогодні одним із прогресивних методів переробки рослинної сировини є кріогенна та дрібнодисперсна подрібнення без застосування холоду. Що

стосується переробки гороху висушеного, то практично ніхто цих методів не застосовував, не вивчав процеси механодеструкції, механоактивації. На сьогодні перспективні способи дрібнодисперсного подрібнення вже знайшли широке застосування в хімічній, авіаційній, текстильній, будівельній галузі [17–23]. У харчовій промисловості ці процеси майже не вивчені.

Під час розробки технологій отримання нанопорошків і нанопюре із гороху висушеного як інновацію було запропоновано використовувати дрібнодисперсне подрібнення паротермічно обробленого гороху, що супроводжується процесами механодеструкції та неферментативного біокаталізу. Комплексне використання вказаних технологічних прийомів дозволило розробити новий спосіб отримання наноструктурованого пюре і нанопорошків із гороху з якісно новими порівняно з вихідною сировиною й аналогами характеристиками та хімічним складом, який не можна отримати, використовуючи традиційні методи.

Робота присвячена розробці нанотехнології білкових рослинних добавок у формі нанопорошків і нанопюре із гороху, яка заснована на процесах глибокої переробки сировини. В якості інновації використовували дрібнодисперсне подрібнення термообробленої сировини, яке супроводжується неферментативним біокаталізом-механолізом наноконкомплексів біополімерів (гетерополісахаридів і білків) в розчинну легкозасвоювану форму (майже в 2 рази більше ніж у вихідній сировині).

### 3. Мета і задачі дослідження

Метою роботи є розробка нанотехнологій отримання добавок у формі пюре і нанопорошків із гороху, яка заснована на процесах глибокої переробки сировини з використанням в якості інновації дрібнодисперсного подрібнення попередньо обробленої (паротермічно) сировини, яке супроводжується процесами термомеханодеструкції, механоактивації та механолізу складних важкорозчинних наноасоціатів та наноконкомплексів біополімерів та виявлення закономірностей і механізму зазначених процесів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- виявити закономірності та механізм впливу неферментативного біокаталізу-механолізу на трансформацію зв'язаних і вільних амінокислот під час отримання наноструктурованого пюре і нанопорошків із гороху;
- вивчити вплив процесів неферментативного біокаталізу-механолізу (механічного руйнування) гетерополісахаридів (крохмалю, целюлози, пектинів);
- розробити нанотехнологію отримання наноструктурованого пюре та нанопорошків з використанням глибокої переробки гороху разом із паротермічною обробкою та дрібнодисперсним подрібненням, яке супроводжується процесами механолізу;
- вивчити особливості хімічного складу нанопорошків та нанопюре з висушеного гороху (білок, незамінні й замінні амінокислоти та їх зв'язані й вільні форми, амінокислотний скор, масову частку важкорозчинних гетерополісахаридів (крохмалю, пектину, целюлози), мінеральний склад (K, Ca, Mg, P, Na, Si), вітаміни (E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, холін), моноцукри та ін.

#### 4. Наукове обґрунтування розробки нанотехнологій пюре і нанопорошків з гороху з використанням процесів глибокої переробки, зокрема паротермічної обробки в поєднанні з дрібнодисперсним подрібненням

Наведені в цій статті наукові результати є продовженням роботи авторів на тему «Створення та впровадження прогресивних технологій та ефективного обладнання для отримання нових функціональних оздоровчих харчових продуктів», яка була удостоєна в 2006 році Державної премії України в галузі науки і техніки [8].

Головним під час розробки нанотехнологій пюре і нанопорошків з гороху з використанням процесів глибокої переробки рослинної сировини, зокрема паротермічної обробки в поєднанні з дрібнодисперсним подрібненням, було збільшити ступінь вилучення з сировини прихованих зв'язаних форм біополімерів у наноконкомплексах у вільний стан, трансформувати білки, гетерополісахариди (харчові волокна, зокрема, целюлозу, пектинові речовини) в розчинну форму за рахунок механодеструкції та механолізу (механічного руйнування за рахунок механічної енергії).

Дослідження проведено в ХДУХТ (м. Харків, Україна) на кафедрі технологій переробки плодів, овочів і молока в науково-дослідній лабораторії «Інноваційні кріо- та нанотехнології рослинних добавок та оздоровчих продуктів».

В роботі запропоновано та розроблено технологію отримання наноструктурованого пюре та нанопорошку із висушеного гороху, яка включає паротермічну обробку та дрібнодисперсне подрібнення. Роботу виконано з використанням сучасного обладнання: для паротермічної обробки використовували пароконвекційну піч (Італія), традиційне обладнання для паротермічної обробки, активатор-подрібнювач – кутер (Франція), біокулярний мікроскоп, із відеокамерою та калібрувальною шкалою в мікрометровому та нанометровому діапазоні.

Горох, який використовували в якості сировини при розробці добавок в наноструктурованій формі має високий вміст повноцінного білка (від 23,8 до 25,0 %), та містить незамінні амінокислоти, такі як лізин, триптофан, треонін, фенілаланін і тирозин, валін, ізолейцин, лейцин (табл. 1).

Так, вміст триптофану в білку гороху міститься в 5 разів більше, ніж у ідеальному білку (згідно з величиною амінокислотного скору порівняно зі шкалою ФАО/ВОЗ) (табл. 2), амінокислот лізину та фенілаланіну в 3,4 рази більше, треоніну та валіну, ізолейцину, лейцину в 2,3...2,6 рази більше. Лімітуючою амінокислою є метіонін (її амінокислотний скор складає 74,3 %). Показано також, що горох відрізняється високим вмістом важкорозчинних гетерополісахаридів – крохмалю – від 44,8 до 46,5 %, целюлози – від 8,9 до 10,1 %, пектину – 3,2...3,8 %. Виявлено також, що масова частка загального цукру складає від 3,0...3,5 %, вона представлена моноцукрами, в основному фруктозою (1,2...1,3 %) та глюкозою – 1,0...1,4 %. Показано, що кількість золи складає 2,8...3,0 %. Мінеральні речовини гороху представлені всім спектром мікроелементів (К, Са, Ма, Р, Na), також міститься кремній. Вітаміни гороху представлені вітаміном Е (9,1...11,2 мг в 100 г), рибофлавіном (0,15...0,30 мг в 100 г), а також холіном (200...210 мг в 100 г), тіаміном (0,8...1,2 мг в 100 г).

Таблиця 1

Особливості хімічного складу висушеного гороху, який реалізується в торгівлі, – сировини для дрібнодисперсних добавок із нього у вигляді пюре та порошоків

Найменування показників	Зразки гороху		
	№ 1	№ 2	№ 3
Білок, %	24,5	25,0	23,8
Жир, %	1,5	2,0	1,8
Крохмаль, %	46,5	45,0	44,8
Загальний цукор, %	3,0	3,5	3,2
Пектин, %	3,5	3,2	3,8
Целюлоза, %	10,1	8,9	9,2
Глюкоза, %	1,0	1,2	1,4
Фруктоза, %	1,21	1,30	1,25
Зола, %	2,8	3,0	2,9
Мінеральні речовини, мг в 100 г:			
К	890	910	873
Na	35	40	42
Ca	118	125	130
Р	330	350	365
Mg	108	115	125
Кремній	83	95	101
Вітаміни, мг в 100 г:			
Е	9,1	10,5	11,2
Рибофлавін	0,15	0,30	0,25
Тіамін	0,80	1,0	1,2
Холін	165	200	210
Волога	14	13	14,5

Таблиця 2

Масова частка незамінних амінокислот та величини амінокислотного скору порівняно зі шкалою ФАО/ВОЗ у білку висушеного гороху

Амінокислота	Масова частка амінокислот		
	за шкалою ФАО/ВОЗ, мг у 1 г білку	у білку висушеного гороху, мг у 1 г	Амінокислотний скор, %
Незамінні амінокислоти			
Триптофан	10	50,0	500,0
Лізин	55	185,0	336,4
Треонін	40	91,0	227,5
Валін	50	121,0	242,0
Метіонін	35	26,0	74,3
Ізолейцин	40	105,0	262,5
Лейцин	70	184,0	262,9
Фенілаланін+тірозін	60	118,0+74,0=192,0	320,0

Примітка: вміст білка – 24,21 %

Встановлено, що паротермічна обробка та дрібнодисперсне подрібнення висушеного гороху під час отримання із нього дрібнодисперсного пюре і нанопорошків супроводжується процесами механодеструкції та неферментативного біокаталізу та призводить до руйнування білка та наноконкомплексів і наноасоціатів білка з іншими біополімерами, зокрема гетерополісахаридами та їх часткового механолізу на 48...55 % до окремих α-амінокислот (табл. 3, 4).

Таблиця 3

Вплив паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення на вміст зв'язаних і вільних амінокислот білка під час отримання наноструктурованого пюре із гороху

Амінокислота	Масова частка амінокислот							
	Зв'язаних				Вільних			
	Вихідна сировина (грубоподрібнене пюре із гороху), %	Дрібно-дисперсне пюре із гороху, %	% до вихідної сировини	Зменшення до вихідної сировини, раз	Вихідна сировина (грубоподрібнене пюре із гороху), %	Дрібно-дисперсне пюре із гороху, %	% до вихідної сировини	Збільшення до вихідної сировини, раз
Аспарагінова кислота	1,14	0,62	54,0	1,8	0,13	0,65	515,1	5,2
Треонін	0,43	0,22	49,8	2,1	0,03	0,25	950,0	5,7
Серін	0,52	0,26	50,0	2,0	0,56	0,32	564,0	5,6
Глутамінова кислота	2,00	1,01	50,2	1,9	0,22	0,22	550,5	5,4
Пролін	0,44	0,45	50,6	2,1	0,10	0,32	338,2	3,5
Цистін	0,33	0,16	49,2	2,0	0,03	0,19	762,1	7,6
Гліцин	0,39	0,20	49,8	2,1	0,04	0,22	861,2	8,7
Аланін	0,52	0,24	47,2	2,2	0,06	0,33	592,1	5,8
Валін	0,58	0,29	50,0	2,0	0,025	0,34	1250,0	2,5
Метіонін	0,12	0,06	45,9	2,2	0,01	0,08	749,0	7,5
Ізолейцин	0,48	0,29	50,5	1,9	0,05	0,28	570,0	5,7
Лейцин	0,86	0,45	52,6	1,9	0,06	0,47	720,0	7,2
Тирозін	0,17	0,18	100,0	1,0	0,19	0,22	107,9	1,1
Фенілаланін	0,55	0,28	51,9	1,9	0,04	0,31	760,0	7,6
Гістидін	0,30	0,15	50,0	2,0	0,07	0,42	431,3	4,3
Лізін	0,86	0,43	50,0	2,0	0,07	0,48	675,6	6,8
Аргінін	1,06	0,80	75,0	1,3	0,02	0,15	600,0	6,0
Триптофан	0,23	0,20	44,4	2,2	0,03	0,15	600,0	6,0
Σ	10,90	5,88	53,9	2,0	1,1	0,32	570,0	5,9

Таблиця 4

Вплив паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення на вміст зв'язаних і вільних амінокислот білка під час отримання наноструктурованого порошку із горохового пюре

Назва амінокислот	Масова частка амінокислот							
	Зв'язаних				Вільних			
	Вихідна сировина (висушений горох), %	Нано-порошок із горохового пюре, %	% до вихідної сировини	Зменшення до вихідної сировини, раз	Вихідна сировина (висушений горох), %	Нано-порошок із горохового пюре, %	% до вихідної сировини	Збільшення до вихідної сировини, раз
Аспарагінова кислота	2,28	1,24	54,4	1,8	0,25	1,29	516,0	5,2
Треонін	0,86	0,43	50,0	2	0,05	0,48	960,0	9,6
Серін	1,02	0,51	50,0	2	0,11	0,62	563,6	5,6
Глутамінова кислота	3,95	1,98	50,1	1,9	0,44	2,41	547,7	5,5
Пролін	0,87	0,44	50,6	1,9	0,18	0,61	339,0	3,4
Цистін	0,65	0,32	49,2	2	0,05	0,38	760,0	7,6
Гліцин	0,77	0,39	50,7	1,9	0,05	0,43	860,0	8,6
Аланін	1,02	0,48	47,1	2,1	0,11	0,65	591,0	5,9
Валін	1,16	0,58	50,0	2,0	0,05	0,63	1260,0	12,6
Метіонін	0,24	0,11	45,8	2,2	0,02	0,15	750,0	7,5
Ізолейцин	0,95	0,48	50,5	1,9	0,10	0,57	570,0	5,7
Лейцин	1,71	0,9	52,6	1,9	0,13	0,94	723,1	7,2
Тірозін	0,34	0,35	102,9	1,1	0,38	0,41	107,9	1,1
Фенілаланін	1,1	0,57	51,9	1,9	0,08	0,61	762,5	7,6
Гістидін	0,6	0,29	48,3	2,1	0,03	0,34	1133,3	11,3
Лізін	1,71	0,90	52,6	1,9	0,14	0,95	678,6	6,8
Аргінін	2,13	1,60	75,1	1,3	0,16	0,69	431,3	4,3
Триптофан	0,45	0,20	44,4	2,25	0,05	0,30	600,0	6,0
Σ	21,81	11,77	54,0	1,9	2,38	12,44	574,5	5,7



Таблиця 5

Вміст розчинних та нерозчинних компонентів-біополімерів  
нанопорошків та нанопюре із гороху порівняно з аналогами та  
вихідною сировиною

Найменування показнику	Горох висушений (вихідна сировина)	Дрібно-дисперсне пюре із гороху	Нанопюре із гороху	Порошко-подібне пюре із гороху (аналог)	Пюре з гороху (аналог)
Білок, % на СР	23,8...25,0	14,0...14,5	25,0...27,5	22,0...22,5	12,5...13,0
Зв'язані амінокислоти, % на СР	21,8...22,5	5,9...6,0	10,9...12,2	19,5...20,0	11,0...11,2
Вільні амінокислоти, % на СР	2,0...2,5	6,0...7,0	11,5...13,0	3,5...4,0	1,5...1,8
Протопектин, % на СР	3,2...3,8	1,4...1,6	1,2...1,4	3,2...3,4	2,8...3,0
Розчинний пектин, % на СР	0,4...0,5	1,8...2,0	3,6...4,0	0,8...0,9	0,7...0,8
Крохмаль, % на СР	44,8...46,5	20...21	34...36	33,0...40,0	22...23
Целюлоза, % на СР	8,9...10,1	3,5...4,0	5,2...7,0	8,9...9,0	6,0...6,2
Глюкоза, % на СР	1,0...1,4	2,5...5,0	11...15,0	2,0...2,1	1,6...1,8
Загальний цукор, %	3,5...3,8	7,0...7,5	24...28	6,5...6,8	3,0...3,2
Суші речовини, %	14...14,5	45...50,0	5...8	8...9	45...50

Показано, що у вихідній сировині – висушеному гороху 10 % білку знаходиться у вільному стані у вигляді вільних амінокислот і 90 % у зв'язаному стані (відповідно 1,1 г та 10,9 г) у вигляді зв'язаних амінокислот (табл. 4). Крім того, показано, що кількість вільних амінокислот у нанопорошку із горохового пюре збільшується в 3,5...7,5 рази порівняно з вихідним висушеним горохом (табл. 4). Це пов'язано з тим, що значна частина білка трансформувалась у розчинну форму у вільні  $\alpha$ -амінокислоти, які легко засвоюються живими організмами. Тобто, був виявлений ефект механодеструкції й руйнування білків до вільних амінокислот, які є нанорозмірні. Відомо, що розмір молекули  $\alpha$ -амінокислот знаходиться в інтервалі від 0,42 до 1,5 нм.

Отримане нанопюре технологічне, легко утворює гелі й розширює спектр його застосування для збагачення різних харчових продуктів незамінними амінокислотами, іншими БАР та поживними речовинами.

Механізми механодеструкції та механолізу білка та його наноконкомплексів і наноасоціатів з іншими біополімерами, який пов'язаний з механокрекінгом, показані на рис. 1.

Паротермічна обробка та дрібнодисперсне подрібнення висушеного гороху під час отримання із нього дрібнодисперсного пюре за рахунок неферментативного біокаталізу – механолізу призводить до руйнування важкорозчинних біополімерів та їх наноконкомплексів, гетерополісахаридів, зокрема целюлози, крохмалю (на 30...35 %) та протопектина на 50 % в розчинну форму. Паралельно відбувається збільшення глюкози в нанопюре з гороху (від 1,0 г в 100 г до 10,0 г в 100 г), тобто в 10 раз порівняно з вихідною сировиною (табл. 5).

Отримані хімічними методами результати дослідження впливу крімеханодеструкції на наноконкомплексів і наноасоціатів біополімерів з низькомолекулярними БАР та окремих біополімерів при отриманні нанодобавок із гороху були підтверджені методом спектрально-го аналізу при вивченні ІЧ-спектрів (рис. 2).

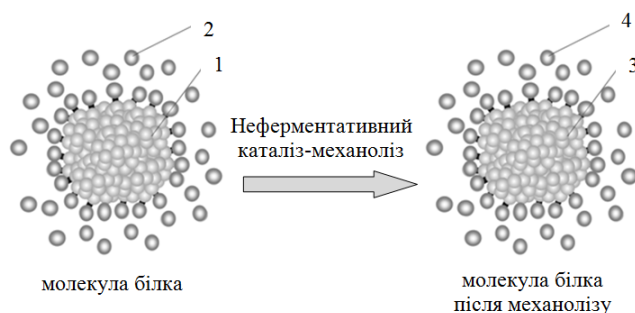


Рис. 1. Схематичне відображення механізму впливу паротермічної обробки та неферментативного каталізу на деструкцію і механоліз молекул білка гороху у водорозчинну форму до окремих амінокислот при переробці гороху термообробленою, де: 1 – біополімер білок; 2 – вільні амінокислоти; 3 – низькомолекулярні фрагменти білка (діпептиди, трипептиди); 4 – вільні амінокислоти при отриманні дрібнодисперсних добавок в наноформі

При порівнянні ІЧ-спектрів гороху висушеного та отриманих з нього (попередньо термообробленого) дрібнодисперсних добавок у формі пюре і нанопорошків встановлено, що при паротермічній обробці та дрібнодисперсному подрібненні спостерігається значне зменшення інтенсивності спектрів широкої характеристичної полоски в області частот при  $V=3600...3000\text{ см}^{-1}$ , характерної для валентних коливань функціональних груп –ОН. Це свідчить про руйнування внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, деструкції наноконкомплексів та наноасоціатів біополімерів з низькомолекулярними БАР, дезагрегацію, руйнування (зокрема неферментативного каталізу-механолізу, який виникає при механічному подрібненні та паротермічній обробці) біополімерів (білку, гетерополісахаридів, пектинових речовин, целюлози, крохмалю) та їх наноконкомплексів і наноасоціатів. Паралельно в області частот при  $V=2900...2000\text{ см}^{-1}$  та  $V=1700...1100\text{ см}^{-1}$  характерних для валентних коливань груп  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}-$ , а також ненасичених подвійних зв'язків спостерігається значне збільшення інтенсивності спектрів. Це свідчить про збільшення після подрібнення функціональних груп  $\alpha$ -амінокислот, які відбуваються при руйнуванні білків до окремих мономерів  $\alpha$ -амінокислот в результаті неферментативного біокаталізу-механолізу, а також руйнування інших біополімерів, зокрема целюлози до глюкози, пектину до галактуронової кислоти, крохмалю до глюкози та ін. та руйнування наноконкомплексів "біолімер – БАР" і трансформації низькомолекулярних БАР у вільну форму (зокрема

низькомолекулярних фенольних сполук і вітамінів та ін.), що підтверджують експериментальні дані, отримані за допомогою хімічних методів аналізу.

На основі отриманих експериментальних даних була розроблена нанотехнологія переробки гороху висушеного в дрібнодисперсне пюре і нанопорошок, яка від традиційних відрізняється тим, що заснована на процесах глибокої переробки сировини та включає паротермічну обробку та дрібнодисперсне подрібнення (рис. 3).

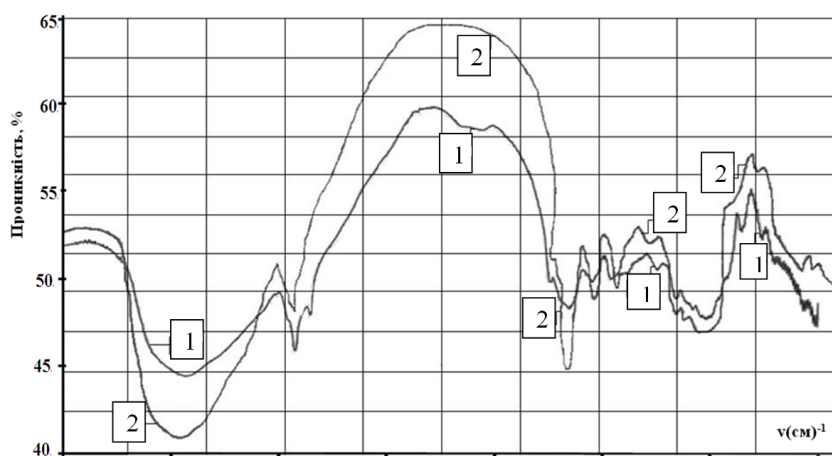


Рис. 2. Порівняння ІЧ — спектрів гороху термообробленого, висушеного та грубо подрібненого (1), дрібнодисперсного гороху термообробленого та висушеного за допомогою теплової сушки (2)

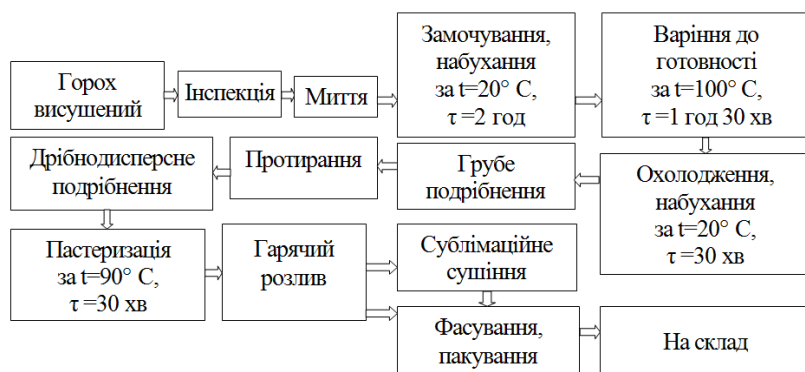


Рис. 3. Технологічна схема отримання наноструктурованого пюре і нанопорошків з пребіотичними властивостями з гороху з використанням паротермічної обробки та неферментативного біокаталізу

Нова технологія дає можливість отримати добавки з гороху у вигляді дрібнодисперсного пюре та нанопорошку з розміром частинок у десятки разів менше ніж за традиційних методів подрібнення. Їх якість за вмістом розчинних складових біополімерів (зокрема вільних  $\alpha$ -амінокислот, розчинних пектинів, розчинної целюлози) та БАР (вітамінів, ненасичених ароматичних речовин, фенольних сполук та ін.), які вилучені із зв'язаного стану у вільний і перевищують українські та закордонні аналоги.

Під час розробки нових технологій одержані результати стали основою при отриманні дрібнодисперсних порошків з гороху для оздоровчого харчування. Нові технології пройшли апробацію у виробничих умовах в НПП «КРІАС» (м. Харків, Україна). На основі

експериментальних даних було розроблено нормативну документацію на дрібнодисперсне пюре і порошок з гороху. На їх основі були розроблені нові види оздоровчих продуктів для масового споживання і спецконтингенту (сухі концентрати для супів, для соусів-дресінгів, білкові пасти та закуски-намазки та ін.).

До недоліків та особливостей запропонованих методів обробки гороху можна віднести необхідність корегування режимів та особливостей його попередньої підготовки до паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення в залежності від сорту, його хімічного складу та ін.

## 6. Висновки

Використання глибокої переробки рослинної сировини (зокрема гороху висушеного) засноване на комплексній дії на сировину паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення. Під час отримання наноструктурованого пюре та нанопорошку, відбуваються процеси механодеструкції, механохімії, які супроводжуються неферментативним біокаталізом — механолізом (руйнуванням) важкорозчинних наноконкомплексів біополімерів та самих біополімерів (білків, гетерополісахаридів, зокрема пектинових речовин, целюлози, крохмалю) в розчинну легкозасвоювану форму (майже в 2 рази більше, ніж знаходиться у вихідній сировині у скритій формі) до їх мономерів (на 35...55 %). Причиною механодеструкції білка та його наноконкомплексів, є механізм пов'язаний з механокрекінгом.

Паротермічна обробка та дрібнодисперсне подрібнення гороху під час отримання із нього дрібнодисперсного пюре призводить до руйнування полісахаридів за рахунок неферментативного каталізу, зокрема целюлози і крохмалю на 30–35 %, протопектину на 50 % до окремих мономерів. Показано, що паралельно відбувається збільшення глюкози в нанопюре із гороху від 1,0 г в 100 г до 10,0 г в 100 г, тобто в 10 раз.

Розроблена нанотехнологія дрібнодисперсних добавок у формі пюре і нанопорошку із гороху висушеного, яка відрізняється глибокою переробкою сировини та заснована на використанні комплексної дії паротермічної обробки сировини та дрібнодисперсного подрібнення. Пюре і нанопорошок знаходяться в нанорозмірній легкозасвоюваній формі за рахунок механодеструкції клітин, тканин та важкорозчинних наноконкомплексів біополімерів та асоціатів до окремих мономерів. Їх якість перевищує українські й закордонні аналоги.

Причиною руйнування білку (до окремих мономерів  $\alpha$ -амінокислот) та важкорозчинних біополімерів та їх наноконкомплексів ймовірно є наслідком неферментативного біокаталізу — механолізу, що відбувається під дією паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення.

## Література

1. FAO/WHO/UNU. Dietary protein quality evaluation in human nutrition [Text]. – Report of an FAO Expert Consultation. Food and agriculture organization of the united nations Rome. – 2013. – Vol. 92. – P. 57.
2. Капрельянц, Л. В. Пребиотики: химия, технология, применение [Текст]: монография / Л. В. Капрельянц. – К.: ЭнтерПринт, 2015. – 252 с.
3. Gibson, G. Handbook of Prebiotics. Vol. 4 [Text] / G. Gibson, M. Roberfroid. – CRS Press, London, 2008. – P. 22–42.
4. Sousa, M. The importance of prebiotics in functional food and clinical practical [Text] / M. Sousa, E. Santos, V. Sgarbeeri // Food and Nutritional Science. – 2011. – Vol. 02, Issue 02. – P. 133–144. doi: 10.4236/fns.2011.22019
5. Roberfroid, M. Fructo-oligosaccharide malabsorption: benefit for gastrointestinal functions [Text] / M. Roberfroid // Current Opinion in Gastroenterology. – 2000. – Vol. 16, Issue 2. – P. 173–177. doi: 10.1097/00001574-200003000-00013
6. Павлюк, Р. Ю. Кримо- и механохимия в пищевых технологиях [Текст]: монография / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарская, В. А. Павлюк, Л. А. Радченко, О. А. Юрьева, Н. Ф. Максимова. – Харьковский государственный университет питания и торговли; Харьковский торгово-экономический институт; Киевский национальный торгово-экономический университет, 2015. – 255 с.
7. Galland, L. Functional Foods: Health Effects and Clinical Applications. 3<sup>rd</sup> edition [Text] / L. Galland. – Reference Module in Biomedical Sciences, from Encyclopedia of Human Nutrition, 2014. – P. 366–371.
8. Tur, J. A. Functional Foods. Reference Module in Food Science [Text] / J. A. Tur, M. M. Bibiloni. – Encyclopedia of Food and Health, 2015. – P. 157–161.
9. Tu, J. Effects of different freezing methods on the quality and microstructure of lotus (*Nelumbo nucifera*) root [Text] / J. Tu, M. Zhang, B. Xu, H. Liu // International Journal of Refrigeration. – 2015. – Vol. 52. – P. 59–65. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2014.12.015
10. Goni, I. Bioaccessibility of beta-carotene, lutein, and lycopene from fruits and vegetables [Text] / I. Goni, J. Serrano, F. Saura-Calixto // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2006. – Vol. 54, Issue 15. – P. 5382–5387. doi: 10.1021/jf0609835
11. Bernstein, P. S. Identification and quantitation of carotenoids and their metabolites in the tissues of the human eye [Text] / P. S. Bernstein, F. Khachik, L. S. Carvalho, G. J. Muir, D.-Y. Zhao, N. B. Katz // Experimental Eye Research. – 2001. – Vol. 72, Issue 3. – P. 215–223. doi: 10.1006/exer.2000.0954
12. Dherani, M. Blood levels of vitamin C, carotenoids and retinol are inversely associated with cataract in a North Indian population [Text] / M. Dherani, G. V. S. Murthy, S. K. Gupta, I. S. Young, G. Maraini, M. Camparini et. al. // Investigative Ophthalmology & Visual Science. – 2008. – Vol. 49, Issue 8. – P. 3328–3335. doi: 10.1167/iovs.07-1202
13. Goni, I. Bioaccessibility of beta-carotene, lutein, and lycopene from fruits and vegetables [Text] / I. Goni, J. Serrano, F. Saura-Calixto // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2006. – Vol. 54, Issue 15. – P. 5382–5387. doi: 10.1021/jf0609835
14. Bernstein, P. S. Identification and quantitation of carotenoids and their metabolites in the tissues of the human eye [Text] / P. S. Bernstein, F. Khachik, L. S. Carvalho, G. J. Muir, D.-Y. Zhao, N. B. Katz // Experimental Eye Research. – 2001. – Vol. 72, Issue 3. – P. 215–223. doi: 10.1006/exer.2000.0954
15. Герасименко, С. С. Статистична характеристика споживання продуктів харчування населенням України [Текст] / С. С. Герасименко, В. С. Герасименко // Статистика України. – 2013. – № 2. – С. 28–33.
16. Дейнеко, Л. В. Харчова промисловість України: ефективність використання виробничих ресурсів та кадрового потенціалу [Текст] / Л. В. Дейнеко, Е. І. Шелудько. – НАН України, ДУ “Ін-т екон. та прогноз. НАН України”, 2013. – 120 с.
17. James, S. J. Chilling and Freezing [Text] / S. J. James, C. James // Food Safety Management. – 2014. – P. 481–510. doi: 10.1016/b978-0-12-381504-0.00020-2
18. Shi, L. Grinding of maize: The effects of fine grinding on compositional, functional and physicochemical properties of maize flour [Text] / L. Shi, W. Li, J. Sun, Y. Qiu, X. Wei, G. Luan et. al. // Journal of Cereal Science. – 2016. – Vol. 68. – P. 25–30. doi: 10.1016/j.jcs.2015.11.004
19. Balaz, P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering [Text] / P. Balaz. – Woodhead Publishing Limited, 2010. – 400 p.
20. Balaz, P. Mechanochemistry in technology: from minerals to nanomaterials and drugs [Text] / P. Balaz, M. Balaz, Z. Bujnakova // Chemical Engineering & Technology. – 2014. – Vol. 37, Issue 5. – P. 747–756. doi: 10.1002/ceat.201300669
21. Boldyrev, V. V. Mechanochemical modification and synthesis of drugs [Text] / V. V. Boldyrev // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39, Issue 16/17. – P. 5117–5120. doi: 10.1023/b:jmsc.0000039193.69784.1d